

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 20 MAY 2003

WIPO PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 15 862.2

Anmeldetag: 11. April 2002

Anmelder/Inhaber: Cognis Deutschland GmbH & Co KG,
Düsseldorf/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Trennung von über- bzw.
nahekritischen Gemischen

IPC: C 11 C 3/12

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 19. Dezember 2002
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
im Auftrag

Nietiedt

Verfahren zur Trennung von über- bzw. nahekritischen Gemischen

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung befindet sich auf dem Gebiet der Herstellung von Fettalkoholen, speziell durch Hydrierung der entsprechenden Ester unter über- oder nahekritischen Bedingungen und betrifft ein technisch vereinfachtes und ökonomisch optimiertes Verfahren zur Trennung der komprimierten Gasgemische.

Stand der Technik

Nach dem Stand der Technik werden Fettalkohole auf konventionellem Wege über eine katalytische Hydrierung der entsprechenden Methylester ohne Gegenwart eines Lösungsmittels hergestellt. Die Hydrierung in Gegenwart eines Lösungsmittels im überkritischen bzw. nahekritischen, einphasigen Bereich bietet indes den Vorteil einer schnelleren Reaktion. So wird im Europäischen Patent EP 0791041 B1 die Hydrierung von Fettsäuremethylestern zu Fettalkoholen unter Zusatz von Propan zur Einstellung eines überkritischen Zustandes beschrieben. Der Vorteil dieser Vorgehensweise besteht in der Erzeugung einer homogenen Phase im Gegensatz zum klassischen, industriell praktizierten Verfahren im trickle-bed Reaktor mit zwei fluiden Phasen. Durch die Einstellung einer fluiden Phase lassen sich deutlich höhere Raum-Zeit Ausbeuten erzielen. Das überkritische Gemisch, bestehend aus Wasserstoff, Propan, Methanol und Fettalkohol muss jedoch aufgetrennt werden, wobei in der genannten Druckschrift auf eine Rückführung des Wasserstoffs und des Propan verzichtet wird, welche folglich verloren gehen und den Prozess damit unrentabel machen. Aus **Chem. Eng. News** 2001 Dez., S. 17 wird von Härröd für ein solches Verfahren erstmalig eine Abtrennung von H₂ und Propan in einer Kolonne und deren Rückführung als Kreislaufgas nach Entspannung von den Reaktionsbedingungen 250°C und 150 bar vorgeschlagen, die Bedingungen für die Druckstufen werden jedoch nicht angegeben. Diese sind jedoch für die ökonomische Betrachtung ausschlaggebend und entscheiden darüber, ob das Verfahren realisiert werden kann oder nicht.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung hat folglich darin bestanden, in einem Verfahren zur über- bzw. nahekritischen Hydrierung von Fettsäuremethylestern zu den entsprechenden Fettalkoholen einen Weg aufzuzeigen, auf dem man die anfallenden komprimierten Gemische mit möglichst geringem technischen Aufwand und unter Optimierung der ökonomischen Bedingungen auftrennen kann, ohne dabei die Qualität, insbesondere die Reinheit der erhaltenen Fettalkohole zu mindern.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Trennung von über oder nahekritischen Gasgemischen, enthaltend Wasserstoff, Inertgas, Methanol und Fettalkohole bei Drücken 100 bis 300 bar, welches sich dadurch auszeichnet dass man die komprimierten Gemische in drei Stufen entspannt, wobei der Druckbereich der ersten Stufe zwischen 50 und 150 bar, der Druckbereich der zweiten Stufe bei 10 bis 50 bar und der Druckbereich der dritten Stufe bei 1 bis 10 bar liegt.

Der Erfindung liegt die Erkenntnis zu Grunde, dass die Entspannung dreistufig durchzuführen ist und die Druckdifferenz zwischen Reaktionsdruck und Druckniveau der Entspannung gering sein sollte, um die Kosten für die Rekompresseion gering zu halten. Andererseits muss aber eine Abtrennung des Fettalkohols und des Methanols vom Wasserstoff/Inertgasgemisch gewährleistet sein. Durch die Analyse der Kosten für die Rückführung von Wasserstoff/Inertgas bei unterschiedlichen Druck- und Temperaturniveaus der Druckstufen konnte ein Optimum hinsichtlich technischem Aufwand und Kosten des Verfahrens gefunden werden.

Durchführung des Verfahrens

Die Hydrierung eines Substrates wird üblicherweise in Gegenwart eines Lösungsmittels, vorzugsweise Propan im überkritischen bzw. nahekritischen Bereich durchgeführt. Im Gegensatz zu anderen Arbeiten erfolgt die Entspannung in der ersten Stufe ("Flash") auf einen Druck zwischen 50 und 150 bar. Dies hat sich als vorteilhaft erwiesen, um die Kompressionskosten im Gesamtprozess gering zu halten. Aufgrund des zugrunde gelegten Phasengleichgewichts erfolgt eine vollständige Abtrennung des Fettalkohols und Methanols aus dem Reaktionsgemisch, je niedriger der Druck und je höher die Temperatur ist. Die Abtrennung des Fettalkohols sollte bei den vorgegeben Bedingungen vollständig und die des Methanols kann teilweise erfolgen, da ein Anteil bis max. 5 % Methanol im Kreislaufgas für die Reaktion unproblema-

tisch ist. Der Druck in der ersten Trennstufe sollte möglichst nahe an dem Reaktionsdruck liegen, um eine kostenintensive Kompression der Hauptmenge des im Kreislauf gefahrenen Lösungsmittels und überschüssigen Wasserstoffs zu vermeiden. Schon bei einer Entspannung auf 10 bar in der ersten Trennstufe kann ansonsten der gesamte Prozess aufgrund der resultierenden Kompressionskosten unrentabel werden. In der nachfolgenden stufenweisen Entspannung auf die Druckstufen zwischen 10 bis 50 und 1 bis 10 bar erfolgt die Abtrennung des Lösungsmittels und des Methanols. Das Hydrierprodukt wird zur Aufarbeitung gegeben. Weitere vorteilhafte Ausführungsformen des Verfahrens bestehen zum einen darin, dass man das Inertgas mit dem überschüssigen Wasserstoff rezykliert und zum anderen die rezyklierten Gemische bis zu 5 Mol-% Methanol enthalten.

Weiterhin hat sich erwiesen, dass für einen rentablen Prozess das Einsatzverhältnis der Edukte von hoher Bedeutung ist. Als besonders vorteilhaft hat es sich erwiesen, wenn der Anteil des Substrates zwischen 1 und 4, insbesondere ca. 2 Mol-% und der Anteil des Wasserstoffs zwischen 10 und 20, insbesondere 12 und 18 Mol-% liegen. Bei zu kleinen Mengen an eingesetztem Substrat (< 1 Mol-%) wird der Prozess bei gegebener Menge an herzustellendem Fettalkohol aufgrund des großen Überschusses an Inertgas/Wasserstoff unrentabel. So werden beispielsweise für die Herstellung von 20000 Jahrestonnen Fettalkohol bei einem Einsatzverhältnis Propan/ H_2 /Fettsäuremethylester von 85/12/3 Mol-% 9300 kg/h Propan benötigt. Bei einem Einsatzverhältnis von 200/60/1 müssen aber zur Herstellung der gleichen Menge Fettalkohol schon 74000 kg/h Propan komprimiert und rezykliert werden. Dies bedeutet, dass für einen ökonomischen arbeitenden Prozess die Menge an Substrat möglichst hoch sein sollte, um die zu rezyklierende Menge Propan gering zu halten.

Für die einzusetzende Menge Wasserstoff hat sich durch Berechnung der thermodynamischen Parameter ergeben, dass eine Erhöhung des Anteils von Wasserstoff im Einsatzgemisch, die Abtrennung des Fettalkohols in der ersten Druckstufe erleichtert. Die Löslichkeit des Fettalkohols im Propan/Wasserstoffgemisch nimmt also mit zunehmendem Wasserstoffanteil ab. Deshalb ist ein Wasserstoffanteil von 10 bis 20 Mol-% für eine vollständige Abtrennung des Fettalkohols aus dem Reaktionsgemisch von besonderem Vorteil.

Beispiele

In einer Anlage zur Hydrierung von Fettsäuremethylestern, wie sie in der EP 0791041 B1 beschrieben wird, wurde Kokosfettsäuremethylester bei 250 °C und 150 bar in Gegenwart eines handelsüblichen Kupfer/Zink-Katalysators zu dem entsprechenden Fettalkohol hydriert. Ein Fließschema der Anlage ist in Abbildung 1 wiedergegeben. Das Einsatzverhältnis Propan/Wasserstoff/Methylester betrug 85 : 12 : 3 Gewichtsteile. Unter Annahme einer Laufzeit von 8.000 h/a wurden für verschiedene Entspannungsstufen die Energiemenge für die erforderliche Kompression sowie der Verlust an Propan kalkuliert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Die Beispiele 1 und 2 sind erfindungsgemäß, Beispiel V1 dient zum Vergleich.

Tabelle 1
Energieverbrauch und Propanverlust

Bsp.	Druckstufen [bar]	Energiekompression [MW/a]	Propanverlust [kg/a]
1	1. Stufe : 100 bar 2. Stufe : 10 bar 3. Stufe : 1 bar	2.541	344.000
2	1. Stufe : 50 bar 2. Stufe : 10 bar 3. Stufe : 1 bar	2.222	416.000
V1	1. Stufe : 10 bar 2. Stufe : 1 bar	10.224	120.000

Die Ergebnisse zeigen, dass im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens wesentlich weniger Energie zur Rekompensation erforderlich ist, auch wenn die Verluste an Inertgas deutlich höher sind. berücksichtigt man jedoch, dass die Einsatzkosten für 100 kWh Energie durchschnittlich 10mal höher liegen als der Preis für 1 kg Propan, so wird deutlich, dass das erfindungsgemäße Verfahren hinsichtlich seiner ökonomischen Bedingungen deutlich günstiger arbeitet.

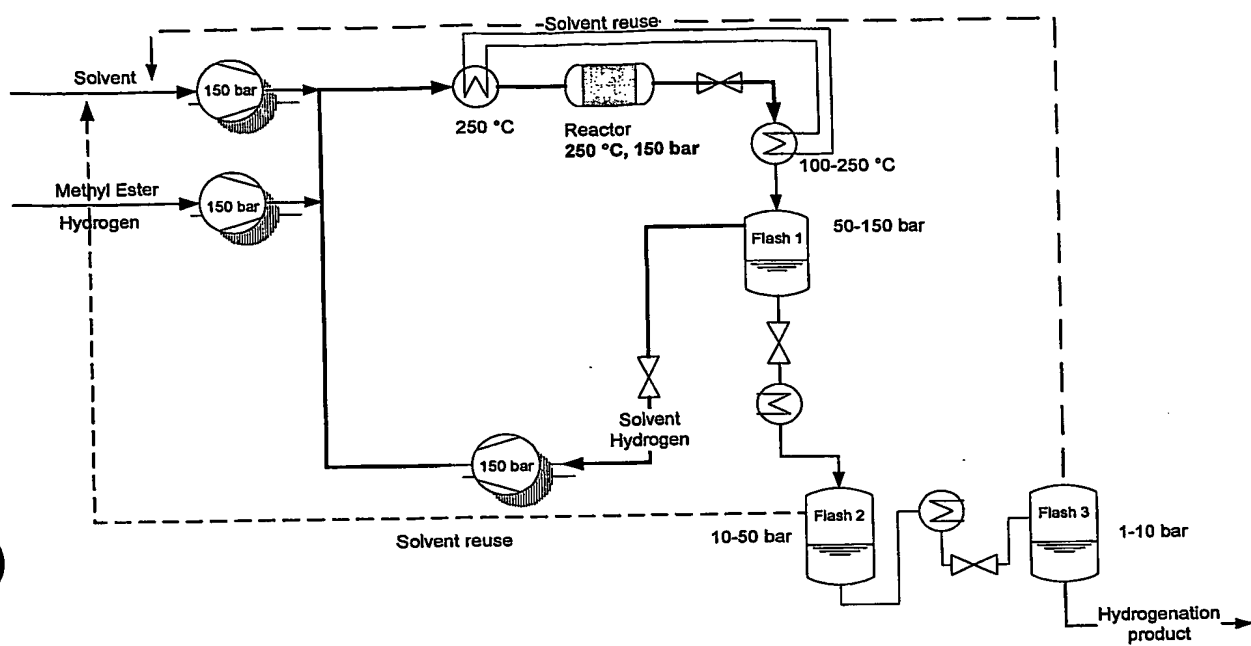
Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Trennung von über- oder nahekritischen Gasgemischen, enthaltend Wasserstoff, Inertgas, Methanol und Fettalkohole bei Drücken von 100 bis 300 bar, **dadurch gekennzeichnet**, dass man die komprimierten Gemische in drei Stufen entspannt, wobei der Druckbereich der ersten Stufe zwischen 50 und 150 bar, der Druckbereich der zweiten Stufe bei 10 bis 50 bar und der Druckbereich der dritten Stufe bei 1 bis 10 bar liegt.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Gemische aus der Hydrierung von Fettsäuremethylestern zu Fettalkoholen stammen.
- 15 3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und/oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Gemische als Inertgas Propan enthalten.
4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Inertgas mit dem überschüssigen Wasserstoff rezykliert wird.
- 20 5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass die rezyklierten Gemische bis zu 5 Mol-% Methanol enthalten.
6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Gemische 1 bis 4 Mol-% Fettalkohole enthalten.
- 25 7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Gemische 10 bis 20 Mol-% Wasserstoff enthalten.

Zusammenfassung

Vorgeschlagen wird ein Verfahren zur Trennung von über- oder nahekritischen Gasgemischen, enthaltend Wasserstoff, Inertgas, Methanol und Fettalkohole bei Drücken 100 bis 300 bar, welches sich dadurch auszeichnet dass man die komprimierten Gemische in drei Stufen entspannt, wobei der Druckbereich der ersten Stufe zwischen 50 und 150 bar, der Druckbereich der zweiten Stufe bei 10 bis 50 bar und der Druckbereich der dritten Stufe bei 1 bis 10 bar liegt.

10

**Abbildung 1**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.